

Preparation of symmetric dialkyl ethers useful e.g. as oil component in cosmetics

Patent Number : **DE19831705**

International patents classification : C07C-041/09

• **Abstract :**

DE19831705 A NOVELTY - Phosphinic acid are used as co-catalyst in the production of symmetric dialkyl ethers by acid-catalysed condensation of alcohols.

DETAILED DESCRIPTION - The dialkyl ethers (I) and alcohols (II) are of the formulae:

R1 - O - R1 (I); R1OH (II);

R1 = linear or branched, 6-22 carbon (C) alkyl and/or alkenyl.

USE - Symmetric dialkyl ethers, e.g. di-n-octyl ether, are useful e.g. as oil components in cosmetic formulations.

ADVANTAGE - This reaction is usually slow and results in olefin formation, which reduces the yield. Addition of phosphinic acid reduces the etherification time by 25-50% and minimizes by-product (olefin) formation, so that yields are over 90% of the theory. It also allows some of the expensive catalyst, e.g. trifluoromethanesulfonic acid, to be replaced by much cheaper phosphinic acid. The products are very light in color. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE19831705 A1 19990318 DW1999-19 C07C-

041/09 5p * AP: 1998DE-1031705 19980715

Priority n° : 1997DE-1040451 19970915

Covered countries : 1

Publications count : 1

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BECKEDAHLE B; BEHLER A; LAGARDEN M

• **Accession codes :**

Accession N° : 1999-216141 [19]

Sec. Acc. n° CPI : C1999-063839

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D08-B09 D08-B10

E10-A09B8 E10-H01E E31-K01 E31-K07

Derwent Classes : D21 E17

Compound Numbers : R20850-K R20850-P

0000-59501-K 0000-59501-P R06214-K

R06214-C R10963-K R10963-C RA01JA-K

RA01JA-C R00943-K R00943-S

• **Update codes :**

Basic update code : 1999-19

Others :

API Access. Nbr API 9951303

Technology Abstract TECHNOLOGY FOCUS

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Method: Reaction is carried out at 180-220degreesC, using 10 ppm to 5 wt.% acid catalyst and 10 ppm 5 wt.% phosphinic acid with respect to (II).

Keyword Index Terms [1] 191056-0-0-0-CL; 191056-0-0-0-PRD

[2] 0000-59501-CL; 0000-59501-PRD

[3] 299-0-0-0-CL

[4] 131557-0-0-0-CL

[5] 175978-0-0-0-CL

[6] 11004-0-0-0-CL

This Page Blank (uspto)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 31 705 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 C 41/09

②① Aktenzeichen: 198 31 705.0
②② Anmeldetag: 15. 7. 98
④③ Offenlegungstag: 18. 3. 99

DE 198 31 705 A 1

⑥⑧ Innere Priorität:
197 40 451. 0 15. 09. 97
⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Lagarden, Martin, Dr., 40591 Düsseldorf, DE; Behler,
Ansgar, Dr., 46240 Bottrop, DE; Beckedahl,
Burckhard, 40589 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Dialkylethern
⑤⑦ Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von
Dialkylethern der Formel (I),

R^1-OR^1 (I)
in der R^1 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Al-
kenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, durch
säurekatalysierte Kondensation von Alkoholen der For-
mel (II),

R^1OH (II)
in der R^1 die obige Bedeutung hat, bei dem man als Co-
Katalysator Phosphinsäure einsetzt. Der Vorteil des Ver-
fahrens besteht in einer Verkürzung der Reaktionszeit und
einer Verringerung der Menge an Nebenprodukten.

DE 198 31 705 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

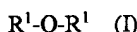
- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dialkylethern durch säurekatalysierte Kondensation von Fettalkoholen unter Einsatz ausgewählter Co-Katalysatoren.

Stand der Technik

- 10 Symmetrische Dialkylether, wie beispielsweise Di-n-octylether werden beispielsweise in kosmetischen Zubereitungen als Ölkomponenten eingesetzt. Zu ihrer Herstellung geht man vorzugsweise von Fettalkoholen aus, die in Gegenwart saurer Katalysatoren, wie beispielsweise Trifluormethansulfonsäure, unter Wasserabspaltung kondensiert werden [vgl. DE-A1 195 11 668 (Henkel)]. Problematisch hierbei sind jedoch die langen Reaktionszeiten und der dadurch bedingte Ausbeuteverlust infolge von Olefinbildung.
- 15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, ein neues Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen, symmetrischen Dialkylethern zur Verfügung zu stellen, welches sich durch eine signifikante Verringerung der Reaktionszeiten, durch eine Minimierung der Nebenproduktmenge und durch Ausbeuten oberhalb von 90% der Theorie auszeichnet.

Beschreibung der Erfindung

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Dialkylethern der Formel (I),



- 25 in der R^1 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, durch säurekatalysierte Kondensation von Alkoholen der Formel (II),



- 30 in der R^1 die obige Bedeutung hat, welches sich dadurch auszeichnet, daß man als Co-Katalysator Phosphinsäure einsetzt.

- Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch die Mitverwendung von Phosphinsäure die Reaktionszeiten bei der Veretherung von Fettalkoholen zu Dialkylethern um 25 bis 50% verkürzt werden können. Trotz kürzerer Reaktionszeiten werden dabei dennoch Ausbeuten von über 90% erreicht. Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, daß die Olefinbildung begrenzt wird und die Einsatzmenge insbesondere teurer Katalysatoren wie Trifluormethansulfonsäure durch die deutlich preiswertere Phosphinsäure ersetzt werden kann. Die Erfindung schließt ferner die Erkenntnis mit ein, daß die Reaktionsprodukte besonders hellfarbig sind.

Fettalkohole

- 40 Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Dialkylether kommen Fettalkohole in Frage, wie beispielsweise Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise setzt man Alkohole der Formel (II) ein, in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit 6 bis 18, insbesondere 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Saure Katalysatoren

- 50 Die Kondensation verläuft in Gegenwart saurer Katalysatoren, wie beispielsweise Schwefelsäure oder organischen Säuren, wie z. B. Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure. Vorzugsweise werden jedoch halogenierte Säuren und/oder Sulfonsäuren, wie beispielsweise Trifluormethansulfonsäure oder Sulfoessigsäure eingesetzt. Die Einsatzmenge der sauren Katalysatoren liegt dabei in der Regel bei 10 ppm bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-% – bezogen auf die Einsatzstoffe.

Co-Katalysatoren

- 60 Üblicherweise beträgt die Einsatzmenge der Phosphinsäure ebenfalls 10 ppm bis 5 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% – bezogen auf die Einsatzstoffe.

Kondensationsreaktion

- 65 Die Kondensationsreaktion kann in an sich bekannter Weise in der Siedehitze, d. h. bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 220°C durchgeführt werden. Zur Verlagerung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Produktseite empfiehlt es sich, das Kondensationswasser über einen Abscheider kontinuierlich zu entfernen. Der Verlauf der Reaktion kann durch Probenentnahme und gaschromatographische Analyse kontinuierlich verfolgt werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktion bei einer Ausbeute an Dialkylether von 93 bis 95 Gew.-% abzubrechen, da eine weitere Umsetzung des

Fettalkohols ab diesem Punkt mehrheitlich zur Bildung unerwünschter Olefine führt. Die Reaktionszeit ist von der Katalysatormenge abhängig und kann zwischen 0,5 und 5 h liegen. Im Anschluß an die Kondensation wird die Katalysatormischung durch Zugabe einer äquimolaren Menge Base neutralisiert. Der Dialkylether kann dann durch Waschen und Destillation aufgereinigt werden.

Beispiele

Beispiel 1

Vergleichsbeispiel V1

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Kühler und Wasserabscheider wurden 520,9 g (4 mol) n-Octanol, 0,52 g (0,0035 mol) Trifluormethansulfonsäure und 1,04 g (0,0079 mol) Phosphinsäure (50 Gew.-%ige wäßrige Lösung) vorgelegt und unter Stickstoffabdeckung zum Sieden erhitzt. Ab einer Temperatur von 192°C setzte die Wasserabscheidung ein. In regelmäßigem Abstand wurden Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert. In Tabelle 1 sind als Funktion der Reaktionszeit die Wasserabscheidung, sowie die Zunahme an gebildetem Ether, die Abnahme an Alkohol und die Bildung von n-Octen als Nebenprodukt zusammengefaßt. Nach Abschluß der Reaktion wurde der Katalysator durch Zugabe einer äquimolaren Menge Natriumhydroxid neutralisiert, der rohe Ether mit Wasser gewaschen und durch Destillation gereinigt. Zu Vergleichszwecken wurde Beispiel 1 wiederholt, jedoch auf den Zusatz von Phosphinsäure als Co-Katalysator verzichtet.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 520,9 g (4 mol) n-Octanol, 0,16 g (0,0011 mol) Trifluormethansulfonsäure und 5,21 g (0,039 mol) Phosphinsäure wiederholt.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 520,9 g (4 mol) n-Octanol, 15,6 g (0,111 mol) Sulfoessigsäure und 1,04 g (0,0079 mol) Phosphinsäure wiederholt.

Beispiel 4

Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 608,6 g (2,25 mol) Stearylalkohol, 0,608 g (0,004 mol) Trifluormethansulfonsäure und 0,61 g (0,009 mol) Phosphinsäure wiederholt. Ab einer Temperatur von 219°C setzte die Wasserabscheidung ein. Zu Vergleichszwecken wurde Beispiel 4 wiederholt, jedoch auf den Zusatz von Phosphinsäure als Co-Katalysator verzichtet.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Reaktionsmischung

Bsp.	Reaktionsdauer h	Temperatur °C	Wasser ml	Ether Gew.-%	Alkohol Gew.-%	n-Octen Gew.-%
1	1	204	18,0	48,1	51,0	0,7
	2	218	32,0	92,7	6,2	0,8
	3	220	34,0	95,5	2,1	2,4
V1	1	200	12,0	31,9	67,7	0,2
	2	216	22,0	68,5	30,6	0,5
	3	220	32,0	86,5	12,0	0,8
	4	219	34,0	90,5	6,9	2,2
	5	222	34,5	91,9	5,0	2,7
	7	219	35,5	91,2	3,6	4,6
2	1	206	18,5	41,4	57,3	0,4
	2	220	32,5	80,5	18,0	0,6
	3	220	35,5	92,3	6,4	0,4
	5	220	37,0	95,6	2,8	1,1
3	1	219	35,0	84,8	12,6	1,4
	2	220	38,0	92,4	3,8	2,3
	3	220	39,0	93,1	2,5	2,9
4	1	220	17	91,7	4,9	1,5
	2,33	220	18	93,1	1,8	3,5
	3	220	19	92,5	1,3	4,4
	4	219	19	93,5	0,9	3,8
	4,75	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
V4	1	219	30	84,5	11,6	1,8
	2	220	32	89,7	5,3	3,0
	3	219	34	89,8	3,8	4,3
	4	220	34	89,1	3,5	5,5
	4,75	220	n.b.	89,4	2,7	6,1

n.b. = nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dialkylethern der Formel (I),

$$R^1-O-R^1 \quad (I)$$

in der R^1 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, durch säurekatalysierte Kondensation von Alkoholen der Formel (II),

$$R^1OH \quad (II)$$

in der R^1 die obige Bedeutung hat, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Co-Katalysator Phosphinsäure einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Alkohole der Formel (II) einsetzt, in der R^1 für ei-

DE 198 31 705 A 1

nen linearen Alkylrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als saure Katalysatoren Trifluormethansulfonsäure oder Sulfoessigsäure einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Katalysatoren in Mengen von 10 ppm bis 5 Gew.-% – bezogen auf die Einsatzstoffe – einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphinsäure in Mengen von 10 ppm bis 5 Gew.-% – bezogen auf die Einsatzstoffe – einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 220°C durchführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -